

# DŁUGOCZASOWA KORROZJA STOPÓW REX 734 I PANACEA P558 W ROZTWORACH 0.5 M NaCl I TYRODE'A

BARBARA BURNAT<sup>1</sup>, TADEUSZ BŁASZCZYK<sup>1</sup>, ANDRZEJ LENIART<sup>1</sup>, HENRYK SCHOLL<sup>1</sup>, LESZEK KLIMEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UNIWERSYTET ŁÓDZKI, WYDZIAŁ FIZYKI I CHEMII, KATEDRA CHEMII OGÓLNEJ I NIEORGANICZNEJ, 90-136 ŁÓDŹ, NARUTOWICZA 68

<sup>2</sup>POLITECHNIKA ŁÓDZKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, ZAKŁAD INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, 90-924 ŁÓDŹ, STEFANOWSKIEGO 1/15  
E-MAIL: BURNAT@OP.PL

## Streszczenie

Przeprowadzono badania długoczasowej korozji dwóch biomedycznych stopów typu Fe-Cr-Mo: Rex 734 i Panacea P558 w roztworach 0.5 M NaCl i Tyrode'a, w temperaturze ciała ludzkiego 37°C (310 K). Czas kontaktowania się próbek stopów z roztworami wynosił 84 dni (ok. 3 miesiące). Stwierdzono, że dla wszystkich badanych próbek zarówno potencjały korozyjne, opory polaryzacyjne jak i szybkości korozji stabilizują się w końcowych 40. dniach. Inaczej zmieniają się w czasie eksperymentu charakterystyki impedancyjne. Wyniki atomowej spektroskopii absorpcyjnej roztworów korozyjnych pokazały, że korozja badanych stopów w swobodnym potencjale korozyjnym zachodzi równomiernie.

[INŻYNIERIA BIOMATERIAŁÓW, 63-64, (2007), 28-31]

## Wprowadzenie

Stopy Rex 734 i Panacea P558 stosowane są do wytwarzania implantów kostnych krótko- i średnio- czasowych [1]. Stopy te charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną, małym zużyciem, dobrą odpornością korozyjną i relatywnie niskimi kosztami. Skład chemiczny obydwu stopów przedstawiony jest w TABELI 1 [2,3].

Jak widać podstawową różnicą charakteryzującą te stopy jest zawartość Ni - beznikłowy stop Panacea P558 dedykowany jest pacjentom mających alergię na Ni. Badania elektrochemiczne i korozyjne obydwu stopów w różnych roztworach opisane zostały przez U.I. Thomanna i P.J. Uggowitzera [3], J. Pan i wsp. [4], L. Reclaru i wsp. [2], oraz G. Rondelli'ego i wsp. [5]. Obecnie nie znajduje się w literaturze doniesień poświęconych systematycznym i porównawczym badaniom korozji długoczasowej tych stopów.

Celem tej pracy jest przedstawienie wyników badań długoczasowej korozji stopów Rex 734 i Panacea P558 w dwóch podstawowych roztworach korozyjnych - roztworze 0.5 M NaCl i roztworze Tyrode'a, symulującym rzeczywiste roztwory fizjologiczne. Czas kontaktowania się próbek z roztworami korozyjnymi wynosił 84 dni (ok.3 miesiące). Na podstawie przeprowadzonych badań określono zmiany potencjału korozyjnego, oporu polaryzacyjnego i impedancji w funkcji czasu kontaktowania się próbek z roztworami korozyjnymi. Po zakończeniu badań elektrochemicznych wykonano analizę roztworów korozyjnych metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA) i uzyskane wyniki porównano ze składem chemicznym badanych stopów.

# LONG-TIME CORROSION OF REX 734 AND PANACEA P558 ALLOYS IN 0.5 M NaCl AND TYRODE'S SOLUTIONS

BARBARA BURNAT<sup>1</sup>, TADEUSZ BŁASZCZYK<sup>1</sup>, ANDRZEJ LENIART<sup>1</sup>, HENRYK SCHOLL<sup>1</sup>, LESZEK KLIMEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF PHYSICS AND CHEMISTRY, DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY, 90-136 LODZ, NARUTOWICZA 68

<sup>2</sup>TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, DIVISION OF BIOMEDICAL ENGINEERING, 90-924 LODZ, STEFANOWSKIEGO 1/15  
E-MAIL: BURNAT@OP.PL

## Abstract

Long-time corrosion of two biomedical Fe-Cr-Mo alloys: Rex 734 and Panacea P558 was investigated in 0.5 M NaCl and Tyrode's solutions at human body temperature of 37°C (310 K). Samples of alloys were in contact with corrosion solutions within 84 days (ca. 3 months). It was stated that for all investigated samples both corrosion potentials, polarization resistances and corrosion rates were stabilized in last 40 days. In a different manner impedance characteristics changed during experiment. Results of atomic absorption spectroscopy of corrosion solutions after 84 days showed that corrosion processes at free corrosion potentials proceed as uniform corrosion.

[ENGINEERING OF BIOMATERIALS, 63-64, (2007), 28-31]

## Introduction

Rex 634 and Panacea P558 are used for the manufacture of short- and middle-time bone implants [1]. These alloys have a good mechanical strength, acceptable wear and high corrosion resistance and relatively low cost. Chemical composition of both investigated alloys is presented in TABLE 1 [2,3].

As can be seen from TABLE 1 primary difference between this two alloys is Ni content - nickel-free Panacea P558 alloy is dedicated for patients with Ni allergy. Electrochemical and corrosion investigations of both alloys in different solutions were reported by U.I. Thomann and P.J. Uggowitzera [3], J. Pan et al. [4], L. Reclaru et al. [2], and also G. Rondelli et al. [5]. At present, there are no available literature data on systematic and comparative investigations of long-time corrosion processes of Rex 734 and Panacea P558 alloys.

The purpose of this study is to present results of long-time corrosion investigations of Rex 734 and Panacea P558 alloys in two basic corrosion solutions - 0.5 M NaCl solution and Tyrode's simulated physiological solution. Investigated samples were in contact with corrosion solutions within 84 days (ca.3 months). On the basis of performed investigations there were determined the changes of corrosion potential, polarization resistance and impedance versus contact time of samples with corrosion solutions. After electrochemical test termination corrosion solutions were analyzed using atomic absorption spectroscopy (AAS) and then obtained results were compared to chemical composition of investigated samples.

Pierwiastek / Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Nb	Fe
Rex 734 (ISO 5832/9)	max. 0.08	max. 0.75	2.00 + 4.25	max. 0.025	max. 0.01	19.5 + 22.0	9.0 + 11.0	2.0 + 3.0	max. 0.25	0.25 + 0.50	0.25 + 0.80	reszta rest
Panacea P558	0.2	0.43	10.18	0.01	0.01	17.35	0.08	3.09	0.04	0.48	0.05	reszta rest

**TABELA 1. Skład stopów Rex 734 i Panacea P558 (%wag.).**  
**TABLE 1. Composition of Rex 734 and Panacea P558 alloys (%wt.).**

## Materiały i metodyka badań

Próbki Rex i Panacea miały kształt walców o średnicach odpowiednio 28 mm i 30 mm. Powierzchnie próbek były szlifowane, polerowane mechanicznie i oczyszczane w myjce ultradźwiękowej [6,7]. Badania elektrochemiczne wykonywano w szklanym naczyniu pomiarowym, w którym elektrodą roboczą  $E_w$  była próbka, elektrodą pomocniczą  $E_c$  folia Pt, a elektrodą odniesienia  $E_{ref}$  elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze NaCl. Wszystkie potencjały w tej pracy podawane są do stosowanej elektrody kalomelowej ( $E_0=0.236$  V wzgl. NEW). Powierzchnia robocza każdej próbki wynosiła ok. 3.14 cm<sup>2</sup>. Pomiary korozyjne prowadzono na 3. próbkach w roztworze 0.5 M NaCl i roztworze Tyrode'a (0.8 g NaCl, 0.02 g CaCl<sub>2</sub>, 0.02 g KCl, 0.1 g NaHCO<sub>3</sub>, 0.1 g MgCl<sub>2</sub>, 0.005 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i 100 cm<sup>3</sup> 3-krotnie destylowanej H<sub>2</sub>O). Całkowity czas kontaktowania się próbek z roztworami korozyjnymi w kontrolowanej temperaturze 37°C (310 K). Pomiary właściwości korozyjnych przeprowadzono w 0, 1, 3, 7 i 14 dniu od zamontowania próbek i następnie co 14 dni. Każdorazowo wykonywano pomiary swobodnego potencjału korozyjnego  $E_{cor}$  próbki w otwartym obwodzie, oporu polaryzacyjnego  $R_p$  metodą Stern - Geary'ego i elektrochemicznej spektroskopowej charakterystyki impedancyjnej (EIS) z użyciem potencjostatu / galwanostatu PGSTAT 30 (EcoChemie Autolab). Po zakończeniu pomiarów roztwór korozyjny z jednej z próbek analizowano metodą ASA. Dla pozostałych próbek wykonywano pomiary charakterystyk potencjodynamicznych w szerokim zakresie polaryzacji anodowej i pomiary charakterystyk EIS w wybranych potencjałach polaryzacji. Powierzchnię wszystkich badanych próbek analizowano stosując metalograficzny mikroskop optyczny oraz skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S 3000-N.

## Wyniki i podsumowanie

Przebieg zmian swobodnego potencjału korozyjnego  $E_{cor}$  w funkcji czasu kontaktowania się próbek z roztworami korozyjnymi pokazany jest dla badanych stopów na RYS.1. Zmiany potencjału  $E_{cor}$  obydwu stopów w roztworze 0.5 M NaCl są podobne - potencjał ten w ciągu pierwszych 7 dni wzrasta od początkowych ujemnych wartości do wartości dodatnich ok. 0.26 V dla Rex 734 i ok. 0.16 V dla Panacea P558 i następnie wykazuje tylko oscylacje wokół tych wartości. Inaczej zmienia się potencjał korozyjny  $E_{cor}$  w roztworze Tyrode'a. W ciągu pierwszych 7 dni potencjał ten rośnie do wartości bliskich zeru, lecz w kolejnych dniach obniża się tak, że ok. 40. dnia osiąga stałe wartości ok. -0.15 V dla Rex 734 i ok. -0.12 V dla Panacea P558. Przebieg potencjału w pierwszych dniach kontaktowania się próbek z roztworami korozyjnymi jest zgodny z wynikami wcześniej przeprowadzonych badań [6]. Przyczyn takiego zachowania się potencjału korozyjnego w roztworze Tyrode'a można szukać w specyficznej adsorpcji jonu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> na powierzchni próbek.

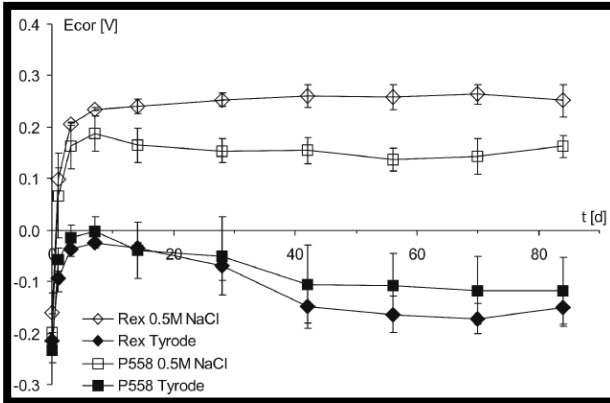
## Materials and methods

Rex 734 and Panacea P558 alloys were discs with a diameter of 28 mm and 30 mm, respectively. Samples' surfaces were grinded, mechanically polished and cleaned in ultrasonically bath [6,7]. Electrochemical investigations were carried out in glass electrolytic cell containing working electrode  $E_w$  (sample), counter electrode  $E_c$  (Pt foil) and reference electrode  $E_{ref}$  (calomel electrode in saturated NaCl solution). All potentials in this paper are given versus used calomel electrode ( $E_0=0.236$  V vs. SHE). Working area of each sample samples was ca. 3.14 cm<sup>2</sup>. Corrosion investigations were performed on 3 samples in 0.5 M NaCl and Tyrode's solutions (0.8 g NaCl, 0.02 g CaCl<sub>2</sub>, 0.02 g KCl, 0.1 g NaHCO<sub>3</sub>, 0.1 g MgCl<sub>2</sub>, 0.005 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and 100 cm<sup>3</sup> 3-times distilled H<sub>2</sub>O). Total contact time of samples with corrosion solutions at controlled temperature 37°C (310 K). Measurements of corrosive features were performed at 0, 1st, 3rd, 7th and 14th day after mounting the samples and then every 14 day. Each measurement cycle consist of measurement of free corrosion potential  $E_{cor}$  in open circuit, polarization resistance  $R_p$  according to Stern - Geary's method and electrochemical impedance spectroscopic characteristic (EIS) using potentiostat / galvanostat PGSTAT 30 (EcoChemie Autolab). After these measurements corrosion solution from one of three investigated samples was analyzed using atomic absorption spectroscopy AAS. For others samples were measured potentiodynamic characteristics in wide anodic polarization and EIS characteristics in selected polarization potentials. Surfaces of all investigated samples were analyzed using metallographic optical microscope and scanning electron microscope Hitachi S 3000-N.

## Results and conclusions

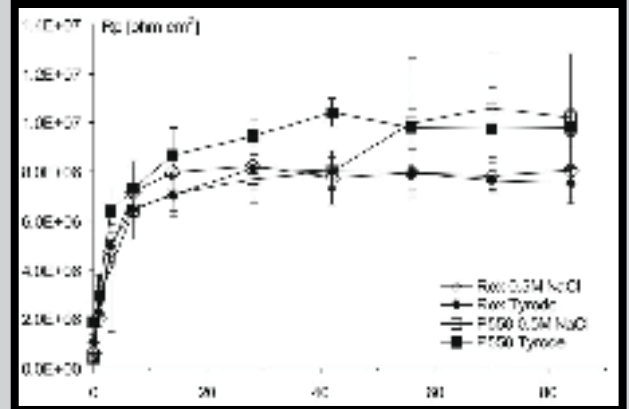
Dependence of free corrosion potential  $E_{cor}$  versus contact time of samples with corrosion solutions is shown for investigated alloys in FIG.1. The changes of  $E_{cor}$  potential of both alloys in 0.5 M NaCl solution are similar - in first 7th days this potential increases from initial negative to positive values ca. 0.26 V for Rex 734 and ca. 0.16 V for Panacea P558 and next it only oscillates around these values. Corrosion potential  $E_{cor}$  in Tyrode's solution changes in different manner. During 7th first days this potential increases close to zero, but in next days it decreases and from 40th day it reaches stable values ca. -0.15 V for Rex 734 and ca. -0.12 V for Panacea P558. The potential course in the first days of contact of samples with corrosion solutions corresponds to earlier presented our results [6]. The reason for such behavior can be explain by specific adsorption of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions on samples' surface.

Dependence of polarization resistance  $R_p$  versus time is shown in FIG.2. Polarization resistances  $R_p$  of all investigated samples increase during first 14 or 28 days and then stabilize. Increase of  $R_p$  values in comparison with values in the mounting day amount to ca. 10 times.



**RYS. 1.** Zależność  $E_{cor}$  od czasu dla stopów Rex 734 i Panacea P558 w roztworach 0.5 M NaCl i Tyrode'a.

**FIG. 1.** Dependence of  $E_{cor}$  vs. time for Rex 734 and Panacea P558 alloys in 0.5 M NaCl and Tyrode's solutions.



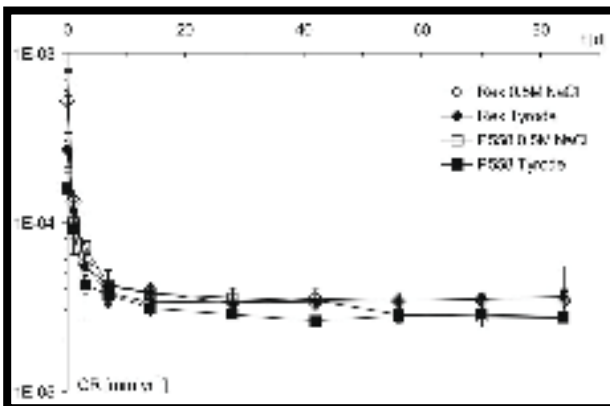
**RYS. 2.** Zależność  $R_p$  od czasu dla stopów Rex 734 i Panacea P558 w roztworach 0.5 M NaCl i Tyrode'a.

**FIG. 2.** Dependence of  $R_p$  vs. time for Rex 734 and Panacea P558 alloys in 0.5 M NaCl and Tyrode's solutions.

Przebieg zmian oporu polaryzacyjnego  $R_p$  w funkcji czasu przedstawiony jest na RYS.2. Opory polaryzacyjne  $R_p$  wszystkich próbek wzrastają w czasie pierwszych 14 lub 28 dni i później się ustalają na stałych wartościach. Zwiększenie się wartości  $R_p$  w porównaniu do dnia zamontowania próbek wynosi ok. 10 razy. Ustalone wartości  $R_p$  zawierają się między ok.  $0.8 \cdot 10^6$  ohm $\cdot$ cm $^2$  a  $1.1 \cdot 10^7$  ohm $\cdot$ cm $^2$  i nie wykazują żadnej zależności zarówno od typu stopu jak i od rodzaju roztworu korozyjnego.

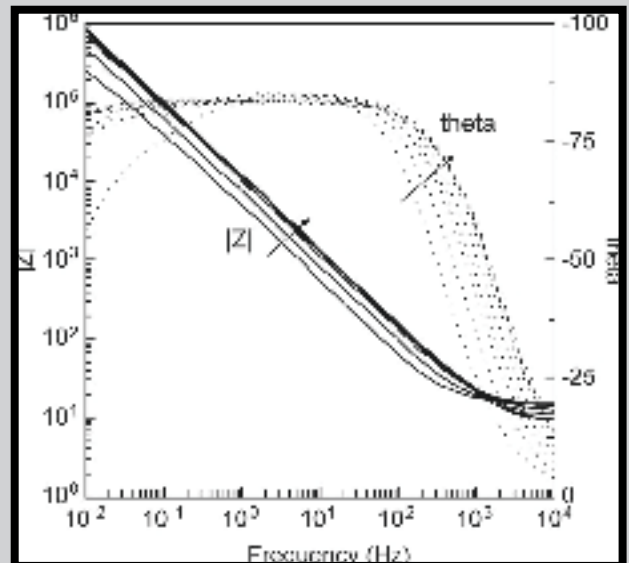
Z wyników pomiarów metodą Stern - Geary'ego wyznaczono gęstości prądów korozyjnych  $i_{cor}$  dla kolejnych dni kontaktowania się próbek z roztworami korozyjnymi. Dla wyznaczonych wartości  $i_{cor}$  obliczono wartości szybkości korozji CR w oparciu o normę ASTM G 102-89 (Reapproved 2004) [8]. Dla obliczenia EW uwzględniono tylko składniki stopu, których zawartość jest nie mniejsza od 1 %. Przebieg szybkości korozji CR od czasu przedstawiony jest na RYS.3. Jak widać szybkość korozji CR po ok. 14 - 28 dniach osiąga stałe wartości praktycznie takie same dla badanych stopów w obu roztworach korozyjnych równe ok.  $3 \cdot 10^{-5}$  mm $\cdot$ rok $^{-1}$ .

Przykładowe charakterystyki impedancyjne dla stopu Rex 734 w roztworze 0.5 M NaCl pokazane są na RYS.4 w postaci diagramów Bode. Strzałki wskazują kierunek



**RYS.3.** Zależność szybkości korozji CR od czasu dla stopów Rex 734 i Panacea P558 w roztworach 0.5 M NaCl i Tyrode'a.

**FIG.3.** Dependence corrosion rate CR vs. time for Rex 734 and Panacea P558 alloys in 0.5 M NaCl and Tyrode's solutions.



**RYS.4.** Przykładowa zależność impedancji od czasu dla stopu Rex 734 w roztworze 0.5 M NaCl.

**FIG.4.** Exemplary dependence of impedance vs. time for Rex 734 in 0.5 M NaCl solution.

zmian parametrów charakteryzujących impedancję w funkcji czasu. Moduł impedancji  $|Z|$  szybko osiąga stałą wartość, natomiast kąt przesunięcia fazowego  $\Theta$  zmienia się przez cały czas eksperymentu. Elektryczny obwód zastępczy składa się z połączonych ze sobą szeregowo oporu elektrolitu  $R_s$  i dwóch równoległych podukładów CPE i R, z których pierwszy określa właściwości granicy roztwór korozyjny / warstwa tlenkowa, drugi - granicy warstwa tlenkowa / materiał stopu.

Wyniki analiz atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA) roztworów korozyjnych po 84 dniach pokazały, że zawartość metali Fe, Cr, Ni, Mn i Mo w tych roztworach korozyjnych jest taka sama jak chemiczny skład badanych stopów. Świadczy to jednoznacznie o tym, że korozja tych stopów przebiegająca przy swobodnym potencjale korozyjnym jest korozją równomierną.

Podsumowując krótko uzyskane wyniki można stwierdzić, że długoczasowa korozja stopów Rex 734 i Panacea P558 jest korozją równomierną w potencjale swobodnej korozji i zarówno parametry charakteryzujące korozyjne właściwości obydwu stopów jak i kierunki ich zmian są do siebie bardzo podobne. Tym samym można postawić hipotezę, że właściwości korozyjne tych stopów determinowane są przede wszystkim obecnością Fe i Cr, natomiast obecność Ni - który również koroduje - w stopie Rex 734, nie ma wpływu na te właściwości.

## Podziękowania

Praca wykonana została w ramach grantu 3T08C 036 27. Autorzy wyrażają podziękowania Prof. P. J. Uggowitzerowi i Böhler Edelstahl GmbH za stop PANACEA P558 oraz J. Borowskiemu - MEDGAL (Białystok) za stop Rex 734.

Electrical equivalent circuit consists of connected in series uncompensated electrolyte resistance  $R_s$  and two circuits CPE and R which are connected in parallel. The first circuit CPE||R determines properties of corrosion solution / oxide layer boundary, and the second one describes oxide layer / bulk material boundary.

Results of atomic absorption spectroscopy AAS analyses of corrosion solutions after 84 days show that percentages of Fe, Cr, Ni, Mn and Mo elements in analyzed solutions are the same as chemical composition of investigated alloys. These results testified that corrosion processes at free corrosion potentials proceed as uniform corrosion.

Summing up obtained results it can be stated that long-time corrosion at free corrosion potential of Rex 734 and Panacea P558 alloys is a general corrosion. Both parameters characterized corrosive features and directions of their changes are very similar for investigated alloys. So a hypothesis can be proposed that corrosive features of studied alloys are first of all determined by influence of such elements as Fe and Cr, while influence of Ni in case of Rex 734 is negligible.

## Acknowledgements

*This work was supported by grant No. 3 T08C 036 27. The authors thank Prof. P. J. Uggowitzer and Böhler Edelstahl GmbH for PANACEA P558 alloy and J. Borowski - MEDGAL (Białystok) for Rex 734 alloy.*

## Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2002)
- [2] Reclaru L., Lerf R., Eschler P.-Y., Blatter A., Meyer J.M.: Pitting, crevice and galvanic corrosion of REX stainless-steel/CoCr orthopedic implant material, *Biomaterials*, 23, (2002), 3479-3485
- [3] Thomann U.J., Uggowitzer P.J.: Wear-corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steels, *Wear*, 239, (2000), 48-58
- [4] Pan J., Karlen C., Ulfin C.: Electrochemical study of resistance to localized corrosion of stainless steels for biomedical applications, *J. Electrochem. Soc.*, 147, (2000), 1021-1025.

## References

- [5] Rondelli G., Torricelli P., Fini M., Giardino R.: In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications, *Biomaterials*, 26, (2005), 739-744
- [6] Błaszczuk T., Burnat B., Leniart A., Scholl H., Klimek L., Kaczorowski W.: Corrosion features of biomedical alloys REX 734 and PANACEA P558 modified by nanocrystalline diamond, *Inżynieria Biomateriałów*, 58 - 60, (2006), 65 - 68
- [7] Błaszczuk T., Burnat B., Leniart A., Scholl H., Kaczorowski W.: Właściwości korozyjne bezniklowego stopu PANACEA P558 i wpływ warstw NCD na te właściwości, *Inżynieria Materiałowa*, 5 (153), (2006), 878-881
- [8] G 102 - 89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.